УДК 666.1.022.4:66.093.2

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СТЕКЛА ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В РАДИАЦИОННЫХ ИНТРОСКОПАХ

О.В. Казьмина, А.Н. Абияка, Ю.А. Москалев, А.А. Дитц

Томский политехнический университет
E-mail: kazmina@tpu.ru

Разработаны составы люминесцентных стекол для преобразователей рентгеновского излучения радиационных интроскопов. Проведены исследования рентгенолюминесценции неорганических стекол, активированных ионами редкоземельных элементов, при возбуждении рентгеновским излучением. Опробована методика измерений яркости рентгенолюминесценции преобразователей с использованием аппаратурной базы радиационных интроскопов.

Одним из наиболее важных применений явления люминесценции остается преобразование проникающих излучений в видимый свет. Начиная с открытия рентгеновских лучей и до настоящего времени, рентгенолюминесценция является основным процессом визуализации радиационных изображений в интроскопии и дефектоскопии.

В настоящее время известно большое число люминесцентных материалов используемых в качестве детекторов или преобразователей излучений в широком диапазоне энергий, однако не все они могут быть использованы в качестве преобразователей рентгеновских излучений в интроскопах. Качество радиационных преобразователей в значительной степени определяется свойствами исходных материалов, которые должны удовлетворять следующим требованиям [1]:

- высокое поглощение рабочего пучка ионизирующего излучения;
- высокое пространственное разрешение;
- согласованность спектра люминесценции со спектральной характеристикой ПЗС-матрицы или фотоприемника интроскопа;
- технологическая возможность изготовления преобразователя в виде экрана достаточно большой площади.

Преобразователем рентгеновских лучей может выступать неорганическое стекло. Благодаря своим уникальным свойствам – прозрачность в видимом диапазоне спектра, достаточная прочность, стойкость против воздействия окружающей среды, гибкая технологичность, позволяющая относительно простыми средствами изготовлять изделия различной формы, стекло широко используется для изготовления конструктивных элементов различных приборов и измерительных устройств [2].

Несмотря на все перечисленные преимущества стекла, перед другими материалами, в России не налажен выпуск преобразователей рентгеновского излучения на их основе. За рубежом изготовлением рентгенолюминесцентных стекол занимается американская фирма «Collimated Holes, Inc.», однако разработанный данной фирмой состав стекла в технической литературе не приводится [3].

Цель данной работы – разработать составы люминесцентных стекол, пригодных для изготовления экранных преобразователей рентгеновского излучения, применяемых в промышленной дефекто- и интроскопии.

В качестве активаторов рентгенолюминесценции стекол рассмотрены оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ). Специфика физико-химических оксидов РЗЭ связана с особенностями их электронного строения, наличием незаполненных орбиталей. При поглощении электромагнитного излучения происходит переход неспаренных электронов с уровня основного состояния на уровень возбужденного. Люминесценция возникает как результат обратного перехода возбужденных электронов на более низкоэнергетические уровни.

В качестве матрицы на начальном этапе работы было выбрано легкоплавкое трехкомпонентное стекло системы PbO-B_2O_3-SiO_2 с высоким содержанием свинца (до 40 мол. %). Интерес к стеклу указанной системы вызван тем, что свинецсодержащие стекла обладают высокой плотностью, которая напрямую связана со способностью стекла поглощать рентгеновские лучи, устойчивостью к окрашиванию под действием излучения, высоким светопропусканием в видимой части спектра, а также низкой температурой варки.

С целью снижения отрицательного влияния примесей на люминесцентные свойства стекла, шихты синтезировали из реактивов марки «х.ч.». Варку свинецсодержащих стекол, активированных оксидами РЗЭ в количестве 2 мас. %, осуществляли в корундовых тиглях вместимостью 200 мл при температуре 1200 °С. Отливку стекломассы осуществляли в чугунные формы с последующим отжигом. Образцы готовились в виде полированных пластинок толщиной 5 мм.

Известные в настоящее время методики измерения яркости рентгенолюминесценции различных материалов основаны на общей схеме, включающей источник излучения, измеряемый образец, детектор светового потока рентгенолюминесценции, совмещенный с измерительным прибором.

В качестве источника излучения используются рентгеновские аппараты с энергией 20...200 кВ или изотопные источники γ-излучения, такие как ^{75}Se, ^{241}Am с энергией γ-квантов 20...300 кэВ. Следует отметить, что в последнем случае для обеспечения

радиационной безопасности используются изотопные источники с малой активностью – в пределах до 100 квантов/с.

В соответствии с интенсивностью источника излучения и яркостью рентгенолюминесценции используют различные детекторы – измерители люминесценции. Так, в случае применения изотопных источников, применяют фотоэлектронные умножители (ФЭУ), работающие в счетном режиме. При использовании рентгеновских аппаратов измерение яркости свечения образцов осуществляется с помощью ФЭУ в токовом режиме или селеновых фотоэлементов в комплексе с гальванометром.

Необходимо отметить, что указанные схемы не обеспечивают необходимой точности измерений яркости. В случае изотопных источников – малая статистика γ-квантов ограничивает точность измерений в пределах 20 %. Для рентгеновских аппаратов с применением ФЭУ и селеновых фотоэлементов – нестабильность работы блоков питания также ограничивает точность измерений и повторяемость результатов.

Кроме того, для определения пригодности люминесцирующих стекол в качестве преобразователей излучения интроскопов, необходимо учитывать спектральную совместимость спектров люминесценции исследуемого стекла (максимальная длина волны спектра рентгенолюминесценции 550 нм) и область спектральной чувствительности ПЗС-матрицы интроскопа. В связи с этим в качестве измерительного прибора использовали ПЗС-камеру ISD-017 AP интроскопа РИН-120 с матрицей, работающей в режиме накопления светового сигнала. В качестве источника излучения использовался рентгеновский аппарат РУП-150/300. Схема измерения представлена на рис. 1.

В данной методике измерений автоматически решался вопрос о спектральном соответствии рентгенолюминесценции стекол и чувствительности ПЗС-матрицы. За счет накопления сигнала на матрице повышалась точность измерений. При использовании программного обеспечения «Диада» производилось одновременное измерение нескольких образцов стекол и сравнение их яркости с эталоном.

Все измерения проводились при двух режимах рентгеновского аппарата – 100 кВ/3 мА и 220 кВ/6 мА. Для выделения мягкой компоненты излучения (менее 50 кэВ) использовался рентгеновский фильтр – стальной лист толщиной 1,5 мм.

Для определения оптимального соотношения компонентов и концентрации активаторов были проведены измерения для стекол с различными активаторами (табл. 1). Установлено, что максимальную интенсивность свечения имеет стекло, активированное тербием, поэтому дальнейшие исследования проводились с использованием этого активатора.

Таблица 1. *Интенсивность свечения свинцовых стекол, активированных 2 мас. % РЗЭ*

Активатор	Ускоряющее напряжение, кВ	Ток, мА	Интенсивность свечения, усл. ед.
CeO_2	100 220	3 6	20 60
Nd_2O_3	100 220	3 6	20 30
Sm_2O_3	100 220	3 6	35 100
Eu_2O_3	100 220	3 6	30 120
Gd_2O_3	100 220	3 6	30 60
Tb_4O_7	100 220	3 6	50 300
Dy_2O_3	100 220	3 6	40 200
Ho_2O_3	100 220	3 6	20 40
Yb_2O_3	100 220	3 6	30 60

Для установления влияния концентрации оксида тербия на интенсивность свечения, его количество в стекле изменяли в пределах от 2 до 15 мас. %.

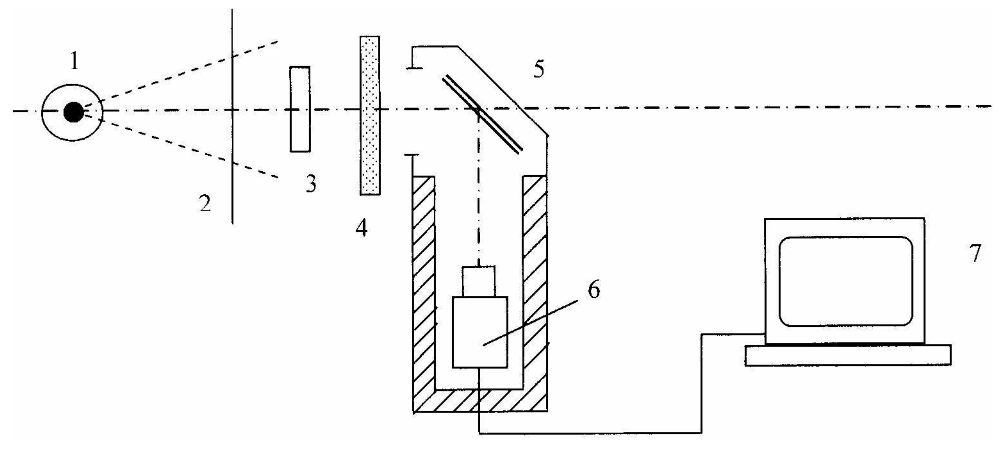


Рис. 1. *Схема измерения яркости рентгенолюминесценции: 1) источник излучения – рентгеновский аппарат; 2) фильтр рентгеновского излучения; 3) исследуемый образец люминесцентного стекла; 4) защитное стекло; 5) рентгеночувствительный блок интроскопа; 6) ПЗС-матрица; 7) компьютер*

Измерения, проведенные при ускоряющем напряжении 220 кВ и силе тока 6 мА, позволили установить зависимость роста интенсивности свечения с 300 до 750 усл. ед. от концентрации активатора (рис. 2). Очевидно, что прямолинейный участок зависимости после 10 мас. % Tb_4O_7 и незначительное уменьшение интенсивности свечения связаны с эффектом концентрационного тушения. Оптимальным количеством активатора выбрано 10 мас. % оксида тербия.

Несмотря на относительную легкость стеклообразования свинецсодержащих составов, получение стекла этой системы с заданными свойствами связано с определенными трудностями, такими как высокая неоднородность стекломассы, присутствие ликвации. Одной из причин неоднородности является высокая летучесть (до 14 мас. %) с поверхности зеркала стекломассы оксида свинца. Ликвационный распад расплава на две и более фаз для стекол исследуемой системы $PbO-B_2O_3-SiO_2$, может иметь место скрытый характер при содержании оксида свинца свыше 20 мол. %, что в конечном итоге осложняет процесс получения заданной структуры стекла. Кроме того, свинцовый сурик (Pb_3O_4), посредством которого в стекло вводится оксид свинца, относится к вредным веществам 1 категории.

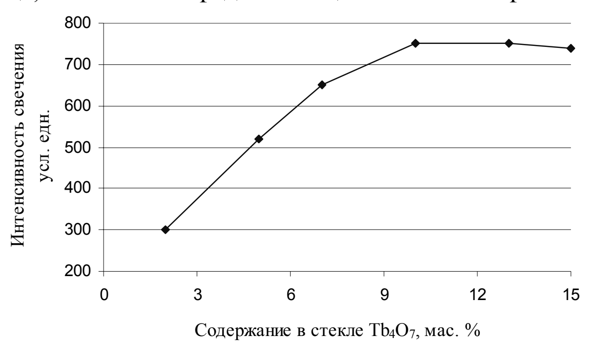


Рис. 2. *Зависимость интенсивности свечения свинецсодержащих стекол от концентрации Tb_4O_7*

Учитывая вышеизложенное, и главным образом в связи с низкими характеристиками светимости свинецсодержащих стекол, в качестве базовых матриц были рассмотрены составы сцинтиллирующих стекол систем $Li_2O-BaO-SiO_2$ и $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ (табл. 2). Техническая сцинтилляционная эффективность этих стекол, активированных оксидом церия, при возбуждении γ-лучами, по данным работы [4], составляет 2...3 мас. % по отношению к кристаллу NaI (Tl).

Как было отмечено выше, результаты интенсивности свечения свинецсодержащих стекол были получены на образцах с предварительно подготовленной поверхностью, обработку которой осуществляли с помощью процесса полирования. При полировке создаются благоприятные условия для выщелачивания, развивающегося в контактирующем с водой поверхностном слое стекла. Результатом этого процесса является выход из тонкого приповерхностного слоя стекла ионов натрия. С повышением энергии возбуждающих квантов все большая часть света поглощается в выщелоченном слое, не дающем люминесценции. С целью устранения влияния качества поверхности образца на результаты измерений его яркости, далее сравнительный анализ стекол различных составов осуществляли на порошках стекол.

Таблица 2. *Составы стекол с содержанием 10 мас. % Tb_4O_7*

Шифр стекла	Состав стекла, мас. %							Дополнительные добавки, сверх 100 %			
	B_2O_3	SiO_2	Li_2O	BaO	MgO	Al_2O_3	Na_2O	WO_3	NH_4F	C	GdO
1	7,29	64,81	9,68	18,21	–	–	–	–	2	–	–
2	7,29	64,81	9,68	18,21	–	–	–	–	–	2	–
3	7,29	64,81	9,68	14,57	3,64	–	–	–	2	–	–
4	7,29	64,81	9,68	18,21	–	–	–	20	–	–	–
5	7,29	64,81	9,68	14,57	3,64	–	–	–	–	–	–
6	7,29	64,81	9,68	14,57	3,64	–	–	–	–	–	5
7	34,08	39,17	–	–	–	16,64	10,11	–	–	–	–
8	34,08	39,17	–	–	–	16,64	10,11	–	–	–	5

Синтез стекол, активированных оксидом тербия в количестве 10 %, осуществляли в корундовых тиглях при температуре 1350 °C, с последующим отжигом в тигле, измельчением стекла и выделением фракции 0,315...0,15 мм.

За исходный состав выбрано стекло (№ 1, табл. 2), соответствующее марке З-56-8. Тербий может существовать в стекломассе в трех и четырех валентных формах, между которыми устанавливается равновесие Tb^{3+}/Tb^{4+}, определяемое составом и температурными условиями синтеза. С учетом того, что способностью люминесцировать обладает только ион Tb^{3+}, для создания восстановительных условий варки, с целью смещения реакций в сторону образования трехвалентного тербия, в состав стекла дополнительно вводили углерод (№ 2, табл. 2). Для увеличения плотности стекла и соответственно его поглощающей способности в базовый состав стекла дополнительно вводился тяжелый элемент в виде оксида вольфрама (№ 4, табл. 2). Кроме того, были опробованы составы стекол с частичной заменой оксида бария на оксид магния (№ 3, 5). Результаты исследования интенсивности свечения исследуемых составов представлены на рис. 3.

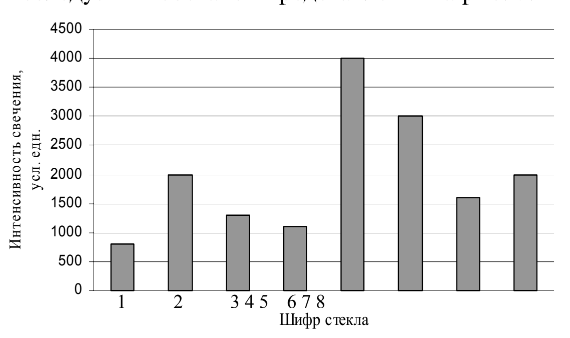


Рис. 3. *Интенсивность свечения порошков стекла различного состава (120 кВ, 3 мА, экспозиция 4 с)*

Как видно из полученных данных (рис. 3), интенсивность свечения порошка стекла базового со-

става увеличивается в случае использования углерода до 2000 усл. ед. Введение в состав стекла оксида вольфрама незначительно повышает интенсивность свечения до 1100 усл. ед., по сравнению с 800 усл. ед. базового состава (№ 1).

Максимальную светимость (4000 усл. ед.) имеет состав с заменой 20 % оксида бария на оксид магния. Эффект роста люминесценции стекла с магнием отмечен также в работе [5], в которой установлено, что частичная замена катионов оксида бария на оксид магния в количестве 5...10 мол. % способствует увеличению относительной сцинтилляционной эффективности бесщелочных фторсодержащих стекол. Причем, выход рентгенолюминесценции состава с магнием и фтористым аммонием (№ 3) незначителен, всего 1300 усл. ед.

Известны данные о влиянии взаимодействия РЗЭ между собой на люминесцентные характеристики материала. При сравнительно малых концентрациях взаимодействие выражается главным образом в передаче энергии от одного РЗЭ к другому, вследствие чего наблюдается тушение одного или обоих взаимодействующих ионов, гашение одного и сенсибилизация им другого РЗЭ или только сенсибилизация другого. При больших концентрациях можно наблюдать и другие признаки взаимодействия: изменение спектров поглощения и люминесценции. В работе [6] приводятся экспериментальные данные о сенсибилизирующем влиянии на тербий в неорганическом стекле диспрозия, церия и гадолиния, поэтому дополнительно был опробован состав с введением 5 % оксида гадолиния (№ 7). Интенсивность свечения при этом составила 3000 усл. ед., что выше по сравнению с базовым составом, но ниже максимально светящегося состава с заменой бария на магний (№ 5).

Таким образом, интенсивность рентгенолюминесценции стекла зависит не только от типа активатора и его концентрации, но и от базового состава стекла, изменяя который путем введения дополнительных модификаторов, можно увеличивать выход люминесценции.

При использовании стекла в качестве преобразователя рентгеновских лучей необходимо учитывать его технологические характеристики, некоторые из которых можно прогнозировать, учитывая диаграмму состояния системы, к которой относится данный состав стекла. В частности, исходный состав стекла системы Li_2O-BaO-SiO_2 (точка на диаграмме рис. 4), в отличие от свинецсодержащих стекол, не имеет метастабильной ликвации и обладает низкой склонностью к кристаллизации, что обусловлено низкой температурой плавления (примерно 950 °С) и нахождением состава в области эвтектических точек.

По литературным данным в качестве эффективно сцинтиллирующего под действием γ-излучений материала рекомендуется стекло – $1{,}0Na_2O \cdot 0{,}3Ce_2O_3 \cdot (3...4)\ B_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot (1{,}0...1{,}3)\ Al_2O_3$ [7], с применением активатора – оксида церия. Данный состав, пересчитанный на оксид тербия, был выбран в качестве базового (№ 7, табл. 3), с дополнительным введением второго РЗЭ – GdO (№ 8). По количеству стеклообразователей – оксидов кремния и бора, стекломасса отличается высокой устойчивостью к стеклообразованию. Максимальная температура процесса варки составляла 1350 °С, с последующим отжигом при 500 °С.

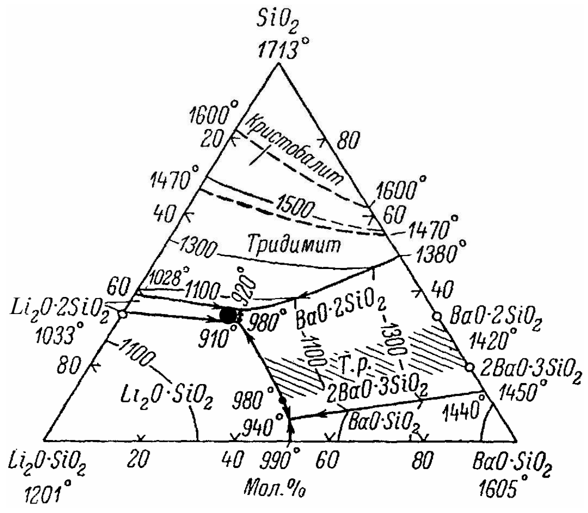


Рис. 4. *Диаграмма состояния системы $Li_2O \cdot SiO_2$-$BaO \cdot SiO_2$*

Интенсивность свечения порошков полученных стекол составила для составов (№ 7, 8) 1600 и 2000 усл. ед., соответственно. Присутствие в составе стекла оксида гадолиния в количестве 5 % несколько повышает выход люминесценции. Очевидно, что в случае одновременного присутствия гадолиния и тербия в стекле системы Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 происходит передача энергии, при которой осуществляется сенсибилизация активатора.

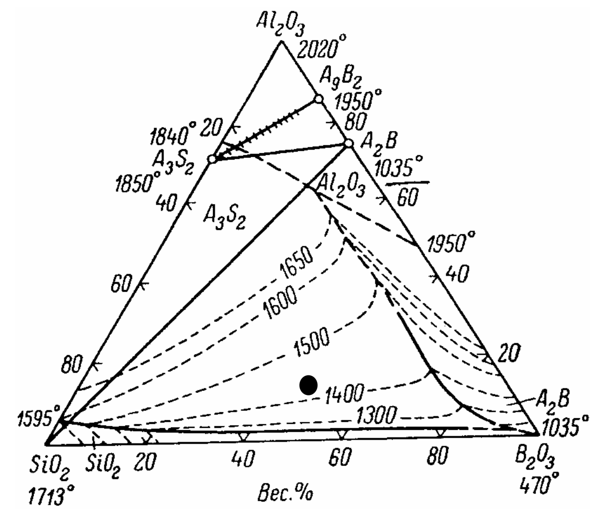


Рис 5. *Диаграмма состояния Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2*

Как видно из диаграммы состояния (рис. 5), исследуемый состав стекла находится в области кристаллизации муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, вблизи пограничной линии, что соответствует его относительно низкой склонности к кристаллизации. Присут-

ствие в составе стекла оксида натрия снижает температуру плавления и кристаллизационную способность. Однако данные составы стекол обладают меньшим выходом люминесценции по сравнению со стеклами системы Li_2O-BaO-SiO_2.

Таким образом, на основании анализа данных литературы и полученных результатов следует, что неорганическое стекло разработанных составов благодаря прозрачности в видимом диапазоне спектра, достаточной прочности, гибкой технологичности и высокому световыходу может быть использовано в качестве преобразователя рентгеновских лучей интроскопов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ведомственной научной программы Министерства образования РФ «Развитие научного потенциала высшей школы» в направлении «Новые материалы и химические технологии, в том числе наноматериалы и нанотехнологии».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Приборы для неразрушающего контроля материалов и изделий. Кн. 1 / Под ред. В.В. Клюева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1986. – 488 с.
2. Бюргановская Г.В., Варгин В.В., Леко Н.А., Орлов Н.Ф. Действие излучений на неорганические стекла. – М.: Атомиздат, 1968. – 244 с.
3. http://www.collimatedholes.com/
4. Стекло. Справочник / Под ред. Н.М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1972. – 487 с.
5. Оптические и спектральные свойства стекол: Тезисы VI Всес. симп. по оптическим и спектральным свойствам стекол. – Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1986. – 210 с.
6. Карякин А.В., Аникина Л.И., Павленко Л.И., Лактионова Н.В. Спектральный анализ редкоземельных окислов. – М.: Наука, 1974. – 154 с.
7. Справочник по производству стекла / Под ред. И.И. Китайгородского. – М.: Госстройиздат, 1963. – Т. 1. – 1026 с.

УДК 666.1.01:66.1.031:66.046.52